



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1935, 9(3): 47-50

ISSUE DATE:

1935

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46004>

RIGHT:

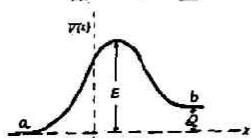
抄 録

1. 水素の関與する反應に於ける量子力學的效果
2. 固体と水溶液間の電位差に對する吸着膜の影響
3. 轉移點に於ける金屬の觸媒能の變化
4. 錫板上に於ける水銀の擴散
5. 炭素に依る酸素の吸着、緩慢吸着の測熱及動力學
6. 吸着相の狀態に就て、[I]. 活性炭に對するメタン、エタン、プロパンの吸着速度
7. ニッケルによる水素觸媒反應に就て、[I]. ニッケル表面に於けるパラ水素轉移速度と $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ 反應の速度との比較

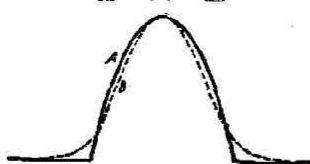
1. 水素の関與する反應に於ける量子力學的效果

R. P. Bell, Proc. Roy. Soc. A, 148, 241~50 (1935).

第一圖



第二圖



化學反應を行ふには活性化熱が必要である。その有様は第一圖に示す如くにて、原子はaより出發してポテンシャル丘を超え、bなる生成物の狀態に到る。このポテンシャル丘の高さ E が活性化熱であり、Q は反應熱に相當する。然るに量子力學の結果よりすれば、かかるポテンシャル丘は反應原子の有するエネルギー W が E より小さい場合にも、之を透過してbに達する確率を具へてゐる。随つて實測する活性化熱 E' は眞のポテンシャル丘の高さ E よりも小となる。その外量子力學を化學反應に適用する事によつて種々の點に於て舊動力學理論に合致しない結果を生ずる。

著者は前報 (Proc. Roy. Soc. A, 139, 466 (1933)) に於てポテンシャル丘の形を第二圖Bなる對稱的な形と假定して量子力學によるポテンシャル丘の透過率を計算したが、本報に於ては更に之に假定を設け

ポテンシャル丘の形は簡單に第二圖Aの如き拋物線と假定し、更に $W > E$ の場合に透過率 $G=1$ 、及び $W < E$ の場合に

$$G' = \exp - \frac{4\pi\sqrt{2m}}{h} \int_{x_1}^{x_2} \{V(x) - W\}^{1/2} dx$$

とむき計算を簡單にすることが出來た。

毎秒ポテンシャル丘に到達する原子数を N_0 とする。舊理論によれば、この内E以上のエネルギーを有するものが反應を起すと考へれば、反應分子数は N_0 に次の q_{class} なる因數を掛けばよい。

$$q_{\text{class}} = \frac{1}{RT} \int_E^{\infty} e^{-W/RT} dW = e^{-E/RT}$$

然るに量子力學によれば q は次の表現式をとることになる。

$$q = \frac{1}{RT} \int_0^{\infty} G \cdot e^{-W/RT} dW$$

之に前の假定を入れて適當に計算を行へば、近似的に q を T の或る函數として表はす事が出来る。

其結果次の重要な結論に到達する。(a) 實際に測定せる q は $e^{-E/RT}$ 乃至 $e^{-E'/RT}$ に等しくない。即ち二分子反應に於て反應速度は、衝突數及活性化熱より計算せるものと一致しない。(b) 若し理論的にポテンシャル丘の高さ E が計算出來れば、E は普通に反應速度の溫度係數より計算せられる所謂活性化熱 E' より大きい。(c) 實測によりて得られる活性化熱 E' は溫度によりて異り、低溫度に於て反應速度は一定となるであらう。

是等の影響は特に低溫 (0°C 以下) に於て顯著である。又透過率 G' は前式に於て見る如く原子の質量 m に鋭敏に關係して來るが、故に m が大であれば、この影響は比較的無視し得る。然し m の小なる原子例へば水素原子を含む如き化學反應に於ては、斯くの如き量子力學的影響がかなり著しい事が豫想される。随つて低溫に於いて水素を含む反應を吟味して見る必要がある。茲に面白いのは重い水素原子は普通の水素の二倍の質量を有するが故に、ポテンシャル丘の透過率が小さく、随つて反應速度に影響を及ぼし、D は H より反應速度が小となる事が推論される。低溫に於てはこの透過率の影響は零點エネルギーの差よりも大きい因子を占めてゐる。(尙、本誌、8、抄録57頁、7、參照)。(北川)

2. 固体と水溶液間の電位差に対する吸着膜の影響

P. A. Lintern 及 N. K. Adam, Trans. Farad. Soc. 31, 564-74 (1935).

固態導体と水溶液との間の電位差は一般に固態及び水溶液の性質、その二相間に流れる電流密度及び吸着膜の有無等によつて影響されるものである。金属が陰極である場合の電流密度の影響は廣く研究されて居り、此の表面に於ける透過壓を支配する條件に就いても可成りよく知られて居る。

金属が陰極である時には加へる電流密度の増加につれてその金属の陰電圧は増加する。この事は ion を中和する爲に金属から抽出さるべき電子のエネルギー状態の分布に依つて説明が出来るとされて居る。従つて此の場合は水素原子又は水素分子の吸着膜が電流の通過を妨害して電圧を上昇させると云ふ假説を必要としない。金属陰極に対する他の物質の吸着膜の影響は電流密度が小さい間は一般に小さいが、電流密度が大きくなると増大して来る。而してこの影響は常に同じ符號をとるとは限らない。Newbery 氏はゼラチン、アラビヤゴム等の様なコロイドは鉛、白金及び水銀陰極の過電圧を増加する事を発見した。然し金属陽極の場合は、酸素の吸着膜が covalent force に依つて強く金属表面に着いて居てこの吸着膜が電流密度の影響を受けるものと考へられて居る。而して此の場合は陽電圧の増加を伴ふ。又可逆電極の電圧は殆んど吸着膜に依つて影響される事がない。Kamienski は上述の事實を方鉛礦の表面について研究した。

著者は更に方鉛礦を試料とし分極電流とか溶解瓦斯とか溶液の酸度とかを調節し、夫々の場合に於ける吸着膜の影響を見んとした。吸着膜としては Potassium ethyl xanthate 又は Potassium buthyl xanthate の極く純粋なものを使用した。甘汞電極と組み合はせてその電圧を測定した。分極電流を通さずに新しく劈開した結晶面に就いては電圧は次第に正の値を増して行くが之に xanthate を加へると逆に、なつて負の値を示した。その差異は最大 100 ミリボルト位であつた。次に分極電流及び溶液上の雰囲気を変化しながら吸着膜の影響をみた所陰極の場合は xanthate を添加しても殆んど影響がないが陽極の場合は、より負の値を示した。次に緩衝溶液を用ひ酸度を變化して影響を見た。pH=1 の場合には方鉛礦が陽極の時は xanthate を加へても殆んど影響な

いが陰極の場合は 5 gr/litre の xanthate に依つて 0.3 ボルトの電圧降下を示した。又この場合方鉛礦の表面に xanthate の分解生成物らしい黄色の膜の存在を認めた。pH を 6 及び 9 にした時はあまり影響がなかつた。又方鉛礦は硫化曹達溶液中に於いて sulphide ion に関して可逆電極を造るが此の場合は xanthate の影響はない。

方鉛礦の完全なる還元面と酸化面とでは約 0.4 volt の電圧の差異があつた。而して酸化面の方が xanthate の吸着膜によつてより多く影響を受ける事が認められた。(遠藤)

3. 轉移點に於ける金属の觸媒能の變化

K. Fischbeck 及 F. Salzer, Z. Elektrochem., 41, 158-169 (1935).

固体觸媒の構造が變化すると、a) その吸着能力又は吸着分子の活性化の能力に影響を與へるが、一方 b) その接觸作用、即不均一系の接觸作用も亦之に依て定められる。

而して此の構造の變化として次の如きものが考へられる。

- 1) 相の轉移に於てパラメーター及格子型を變へること。
- 2) 他の物質を入れることに依て格子の膨脹又は收縮をなさしめること。
- 3) 表面の生長。
 - a) 一般に高温になる程觸媒の吸着量は減するものであるが、觸媒が高温に於ける結晶型をとつたとき、その吸着能力は突然小さくなる。従てその接觸作用が吸着能力に依て左右せられる様な場合には、之に依てその活性度は減するわけである。
 - b) 一般に結晶の格子パラメーターが大となればその接觸作用は減する。又格子型が變化してもその活性度は變化するものである。

然しそれ等の接觸的能力の變化が吸着能の變化に依るか、活性度の變化に依るものか、又その何れにも關係するものであるかは不明である。

著者等は鐵に依る NH_3 の分解及 Ni, Ni-Ca 合金及 Co-Ni 合金に依る CO_2 の水素添加について、その轉移點と活性度の變化について實驗した。

相の轉移に依る鐵及 Co-Ni 合金の場合はその轉移點に於て、活性度の突然の變化を示すが、磁性轉移に依る Ni 及 Ni-Ca 合金の場合では、その活性

度の變化は極めて不明瞭で、而もそれは磁性轉移とは何等の關係のないことが明になつた。(長谷川)

4. 錫板上に於ける水銀の擴散

T. Alty 及 A. R. Clark, Trans. Farad. Soc.,

51, 648—59 (1935)

錫の薄片上に一滴の水銀を置けば、水銀は錫中に吸收され始めの水銀の量に應じて一定の面積迄圓形或は橢圓形に擴散が起り、終には各擴散部分は一定濃度(Hg, 11.8%)を示すに至る事が認められ、その擴散面積の時間的變化は次の如く與へられて居る。

$$A_t = A_\infty (1 - e^{-kt})$$

但し、 A_∞ は最後に到達する面積である。この時の結晶狀態をX線で檢べると、始め等方晶系を示して居た錫が水銀を溶解するに従て、六方晶系に變じ $a=3.23 \text{ \AA}$, $c=3.00 \text{ \AA}$ となる事が知られた。水銀の含量が原子比にて8%以上になると、六方晶系のアマルガムの外、水銀に錫の溶解された液相が存在し得るに至る。此等の研究は錫の薄片に就て行はれたものであるが、之を少しく厚いものに就て、實驗して見ると、表面擴散が著しく敏速に行はれ、之に伴つて、内部擴散が遙に徐々に起る事が容易に觀察される。

著者は錫の圓柱を水銀面に垂直に立てて、水銀が錫の表面を這上る速度を、表面の光澤の變化に依て觀察した。

この表面の擴散が普通の擴散形式に従ふならば、次の如く現される可きである。 $D \propto y^2/t$ 但し、 y は水銀面からアマルガムの最上端迄の距離で、 D は擴散係数である。而して、 D と溫度との關係は

$$D \propto e^{-E_0/RT}$$

で與へられ、且 D は擴散速度 v に比例するから、 $\log_e v = A - E_0/RT$

に依て擴散の活性化エネルギーが與へられる。

實驗に依れば、速度は表面の磨き方に依て著しく異り、施盤に依る細いけづり跡のある場合が最も遅い事からも、この現象が純表面現象である事がわかる。而して何れも、上の擴散法則に従ふ。その溫度に依る變化も理論と一致を示し、 $E_0=1920 \text{ cal/gram atom}$ なる結果を得た。

輕油を水銀面上に浮べて、之に完全に輕油で覆はれた錫の圓柱を垂下した場合にも空氣中で行つた場合と同様に水銀の擴散が起る。但し速度は少しく遅

くなる。水中では却て擴散速度が増す結果を得た。

アマルガムになつた錫面では擴散速度の溫度係数は負となり、 $E_0=-328 \text{ cal/gram atom}$ を示した。(後藤)

5. 炭素に依る酸素の吸着、緩慢吸着の測熱及動力學

A. Lendle, Z. physik. Chem. [A],

172, 77—94 (1935).

炭素に依る酸素の吸着は既に數多くの研究者に依つて研究されてゐる。中にも Ward (Proc. Roy. Soc. London (A), 133, 506; Trans. Farad. Soc., (1932)), Magnus 及 Klar (Z. physik. Chem. [A], 161, 241 (1932)), Maxted 及 Hassid (Trans. Farad. Soc., (1932)) 等の研究結果を通覽すると、低温に於て小さな活性化熱を伴つて行はれる急速なる吸着と高温に於て大なる活性化熱を伴つて行はれる緩慢なる吸着と二種類に別つ事が出来る。本題目の如く、後者の場合に於ては Taylor (J. Am. Chem. Soc., 53, 578 (1931)) は活性化吸着を主唱し、Ward (Proc. Roy. Soc. London (A), 133, 506 (1932)) は瓦斯分子が格子間隙に通つて内部に擴散し而して此時内部に入り込んだ瓦斯量は瓦斯層の壓力に比例する事なく表面に吸着された量に比例するものであると結論し Taylor の表面現象説に反對論を唱へてゐる。詳細は川北、本誌第八卷、(抄録)9(昭和9年)参照。著者の場合の如く炭素に依る酸素の緩慢吸着に就ては目下の研究が餘り無いようである。

著者は吸着熱の測定より Garner が主張した如く、吸着過程に於ては化學力が重要な役割を演ずると云ふ事を示し、炭素酸素表面化合物を生成する事を述べてゐる。而して高温に於ては吸着層に於て反應が起り炭素酸化物が出来るのである。即ち測熱的に化合物生成を認めた。併しなから通常分子としての炭素酸化物の生成熱よりも吸着熱の測定値は大である。故に反應前の表面の炭素原子は最早完全なる格子エネルギーをもつて結合されてゐない事が解る。實際 Garner 及 Blench も 450°C に於て吸着熱 220 Kcal/Mol を測定してゐる。

次に著者は又動力學的に緩慢吸着は高温吸着と同様に化學的變化が起つてゐる事を説明し、従つて一般に云ふ溶解現象ではないと推論してゐる。即ち斯る場合の吸着速度は即ち化學反應速度を意味するものである。吸着速度に對しては實驗結果より

$$dn/dt = k(A-n)$$

但し、 n は吸着量、 A は最大吸着量。なる式に依つて示される。 $A-n$ は自由表面に比例するものであるから吸着速度は自由表面に比例すると云ふ簡單なる結果である。

著者は尙吸着等温式の形状より炭素の表面は不均一である事を明かにした。(川北)

6. 吸着相の状態に就いて (I). 活性炭に對する

メタン、エタン、プロパンの收着速度

E. Berl & E. Weingaertner, Z. physik.

Chem. [A], 173, 35-57 (1935).

收着の直線域に於ける收着速度は Langmuir の理論式によつて示される。此式は實驗的に下の如く表される。

$$t = 1/\lambda \cdot 2.3 \cdot \log \frac{p_0 - p_\infty}{p - p_\infty}$$

茲に t は時間(分)、 p_0 は初壓、 p_∞ は平衡壓、 p は任意の時間 t に於ける壓力、 λ は速度恒数である。

著者は特別に製せられた活性炭に就て壓力 $10^{-4} \sim 1$ cm, 温度 $0^\circ \sim 261^\circ \text{C}$ の範圍で、メタン、エタン、プロパンの收着速度を測定した。其結果、臨界温度以上(メタンは -82° 、エタンは 33° 、プロパンは $95 \sim 97^\circ$ 以上)に於て上式が適用された ($\log(p-p_\infty)$ と t の直線関係より)。

併し臨界温度以下に於てエタン及びプロパンの收着速度は共に上式より偏移を示し、階段的に收着速度が減少した。此現象は吸着相に於て二元的凝結が起るものとして説明された。

臨界温度以上に於ては上式の λ の温度係数より收着過程の活性化エネルギーが計算された。此値はメタン、エタン、プロパンの三者共に殆んど同一値を示した ($2.9 \sim 3.0$ Kcal per Mol)。此結果からは是等の氣體は其 CH_3 -Gruppe に依つて吸着され、長軸が吸着面に直角の位置になつてゐるものと推察された。(窪川)

7. ニッケルによる水素觸媒反應に就て、(I). ニッケル表面に於けるパラ水素轉移速度と

$\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$ 反應の速度との比較

E. Fajans, Z. physik. Chem. [B], 28,

230-51 (1935).

パラ水素-オルト水素(1)及び $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2\text{HD}$ (2)

の如き最も簡單なる水素の反應を同一觸媒に就て比較する事はこれらの反應機構を知る上に役立つばかりでなく、一般の接觸水素添加反應に對して非常に興味がある。著者は斯かる見地から Ni 管を觸媒とし $10^{-2} \sim 10^{-5}$ mm 程度の低壓を用ひ、約 $10^\circ \sim 100^\circ \text{C}$ の反應温度に於て上記兩反應の速度を測定した。反應速度は Farkas の熱傳導度測定法を用ひパラ水素或は重水素の濃度の變化を測定して求める事が出来る。實驗結果を概括すると先づ反應(1)につき觸媒の温度を一定に保ち反應器壁の温度(從つて氣相の温度)を種々に變化せしめて測定せる結果、轉移速度は水素分子の Ni 表面への衝突數に比例して變化する事が確められた。次に(1)及(2)の反應速度の温度係数を求めそれから見掛けの活性化熱を計算すると觸媒の活性度により夫々の絶對値は異なるが常に(2)は(1)よりも約 1.4 Kcal 大となる。又壓の影響を見ると(1)の次數は 0.6, (2)の次數は 0.75 となり大體一致すると言へる。(1)と(2)との反應速度の比は 14°C に於て種々の活性度の觸媒に就て測定した處殆ど一定で約 3:1 となつた。即ち(1)の方が(2)の3倍速い事がわかる。

以上の結果から考へると先づ(1)と(2)とは同一の機構で行はれると言ふ事が出来る。即ち水素分子は Ni 表面に活性化吸着をなしその結果原子狀に解離する。次にこれが再結合する時にオルト水素又は HD 分子となつて脱着するのである。而も(1)の反應が(2)の3倍の速度を持つ譯は、 H_2 と D_2 との擴散速度の差による影響は尙少であるから、水素分子が原子狀に解離する時に要する活性化熱の差によるものと考へられる。即ち H_2 と D_2 との零點エネルギーの差によるものと説明せられる。(外山)